

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) 【公開番号】 特開 2000-290627 (P2000-290627A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication 2000 - 290627(P2000 - 290627A)

(43) 【公開日】 平成 12 年 10 月 17 日 (2000. 10. 17)

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 2000 October 17 day (2000.10.17)

(54) 【発明の名称】 熱硬化性接着剤組成物、接着剤および接着剤の製造方法

(54) [Title of Invention] MANUFACTURING METHOD OF THERMOSETTING ADHESIVE COMPOSITION, ADHESIVE AND ADHESIVE

(51) 【国際特許分類第 7 版】

(51) [International Patent Classification 7th Edition]

C09J163/00

C09J163/00

123/08

123/08

133/04

133/04

【FI】

[FI]

C09J163/00

C09J163/00

123/08

123/08

133/04

133/04

【審査請求】 未請求

[Request for Examination] Examination not requested

【請求項の数】 3

[Number of Claims] 3

【出願形態】 OL

[Form of Application] OL

【全頁数】 10

[Number of Pages in Document] 10

(21) 【出願番号】 特願平 11-101244

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 11 - 101244

(22) 【出願日】 平成 11 年 4 月 8 日 (1999. 4. 8)

(22) [Application Date] 1999 April 8 day (1999.4.8)

(71) 【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】 590000422

[Applicant Code] 590000422

【氏名又は名称】 ミネソタ マイニング アンド マニュファクチャリング カンパニー

[Name] MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY

【住所又は居所】 アメリカ合衆国、ミネソタ 55144-1000、セント ポール、スリーエム センター

[Address] United States Of America, Minnesota 55144 - 1000, plugjp7 pole, 3M Center

(72) 【発明者】

【氏名】 川手 恒一郎

【住所又は居所】 神奈川県相模原市南橋本 3-8-8  
住友スリーエム株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 石井 栄美

【住所又は居所】 神奈川県相模原市南橋本 3-8-8  
住友スリーエム株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 原 富裕

【住所又は居所】 神奈川県相模原市南橋本 3-8-8  
住友スリーエム株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 鳥海 尚之

【住所又は居所】 神奈川県相模原市南橋本 3-8-8  
住友スリーエム株式会社内

(74) 【代理人】

【識別番号】 100062144

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 稜 (外 1 名)

【テーマコード (参考)】 4J040

【Fターム (参考)】 4J040 BA202 DA032 DA061 DA062

(57) 【要約】

【課題】 誘電率および誘電正接 ( $\tan \delta$ ) が低く、  
ポストキュアが可能な、ポリエチレン系重合体を含む熱  
硬化性接着剤組成物を提供する。

【解決手段】 (a) 分子内にエポキシ基を有する第 1  
ポリエチレン系重合体と、 (b) 分子内にエポキシ基を  
持たない第 2 ポリエチレン系重合体と、 (c) 分子内に

(72) [Inventor]

[Name] Kawate Koichiro

[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Sagami-hara City Mina  
mi Hashimoto 3 - 8 - 8 Sumitomo 3M Limited (DB 69-059-  
9717)

(72) [Inventor]

[Name] Ishii Sakae beauty

[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Sagami-hara City Mina  
mi Hashimoto 3 - 8 - 8 Sumitomo 3M Limited (DB 69-059-  
9717)

(72) [Inventor]

[Name] Field Tomihiro

[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Sagami-hara City Mina  
mi Hashimoto 3 - 8 - 8 Sumitomo 3M Limited (DB 69-059-  
9717)

(72) [Inventor]

[Name] Toriumi Naoyuki

[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Sagami-hara City Mina  
mi Hashimoto 3 - 8 - 8 Sumitomo 3M Limited (DB 69-059-  
9717)

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Applicant Code] 100062144

[Patent Attorney]

[Name] AOYAMA TAMOTSU (1 OTHER)

[Theme Code (Reference)] 4J040

(57) [Abstract]

[Problem] Dielectric constant and dielectric loss tangent ( $\tan \delta$ ) are low, postcure possible, thermosetting adhesive composition which includes polyethylene type polymer is offered.

[Means of Solution] (A) Including rosin which possesses carboxyl group in 2nd polyethylene type polymer and (c) intramolecular which do not have epoxy group in 1st

カルボキシル基を有するロジンとを含んでなる接着剤組成物において、第2ポリエチレン系重合体が、エチレンホモポリマーを含んでなることを特徴とする熱硬化性接着剤組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 分子内にエポキシ基を有する第1ポリエチレン系重合体と、(b) 分子内にエポキシ基を持たない第2ポリエチレン系重合体と、(c) 分子内にカルボキシル基を有するロジンとを含んでなる接着剤組成物において、

前記第2ポリエチレン系重合体が、エチレンホモポリマーを含んでなることを特徴とする熱硬化性接着剤組成物。

【請求項2】 請求項1の熱硬化性接着剤組成物からなり、前記ポリエチレン系重合体分子のエチレン単位間に架橋構造を導入した接着剤。

【請求項3】 請求項1の接着剤組成物に電子線を照射し、前記ポリエチレン系重合体の分子間に架橋構造を導入するステップを含んでなる接着剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱硬化性接着剤組成物、接着剤および接着剤の製造方法に関し、より詳しくは、反応性（熱硬化性）の熱接着タイプの接着剤として利用できる接着剤組成物、特に、誘電率および誘電損失（誘電正接）が小さく、高周波用ICパッケージ製造用に最適な接着剤を形成するための熱硬化性接着剤組成物、その接着剤組成物から得られる接着剤および接着剤の製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】熱接着が可能な、いわゆるホットメルト接着剤の1つとして、ポリエチレン系重合体（共重合体も含む）を主成分とする接着剤が知られており、主として電子部品の製造に用いられている。このようなポリエチレン系接着剤は、化学的に安定で、半導体製品などに課せられるプレッシャークッカーテスト等の過酷な条件下

polyethylene type polymer and (b) intramolecular which possess epoxy group in intramolecular 2nd polyethylene type polymer, including ethylene homopolymer in the adhesive composition which becomes, thermosetting adhesive composition which becomes and densely makes feature.

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) Including rosin which possesses carboxyl group in 2nd polyethylene type polymer and (c) intramolecular which do not have epoxy group in 1st polyethylene type polymer and (b) intramolecular which possess epoxy group in intramolecular in adhesive composition which becomes,

Aforementioned 2nd polyethylene type polymer, including ethylene homopolymer, thermosetting adhesive composition which becomes and densely makes feature.

[Claim 2] Adhesive which consists of thermosetting adhesive composition of Claim 1, introduces the crosslinked structure between ethylene unit of aforementioned polyethylene type polymer molecule.

[Claim 3] Including step which irradiates electron beam to adhesive composition of the Claim 1, into intermolecular of aforementioned polyethylene type polymer introduces the crosslinked structure, manufacturing method of adhesive which becomes.

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] This invention, regards manufacturing method of thermosetting adhesive composition, adhesive and adhesive, the thermosetting adhesive composition in order furthermore as for details, adhesive composition which it can utilize as adhesive of hot-melt adhesion type of reactivity (thermosetting), especially, dielectric constant and dielectric loss (dielectric loss tangent) are small, to form optimum adhesive in the IC package production for high frequency, it regards manufacturing method of adhesive and the adhesive which are acquired from adhesive composition.

[0002]

[Prior Art] Hot-melt adhesion is possible, adhesive which designates polyethylene type polymer (Also copolymer includes.) as the main component as one of so-called hot melt adhesive, is known, is used for production of electronic part mainly. As for this kind of polyethylene type adhesive, with chemically stable, stability is proven even with test under pressure cooker test or

でのテストでも、その安定性が証明されている。たとえば、ポリエチレン系重合体としてのエチレン-グリシジルメタクリレート共重合体と、ロジンとを含んでなるホットメルト接着剤が、特開平9-25371号公報に開示されている。上記ロジンは、タッキファイヤー（粘着付与剤）として添加されており、エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体のグリシジル基の極性作用とあいまって、金属表面に対する接着性を改善する。また、好適なロジンは、酸価が100以下であるロジンエステルであり、したがって、この接着剤は、ロジンとエチレン-グリシジルメタクリレート共重合体との熱硬化反応を積極的に利用したものではない。また、この公報には、エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体（ポリエチレン系重合体）の分子間での架橋反応を意図する記載もない。

【0003】この様な接着剤は、ICのリードフレームのリードピンを固定するためのフィルム接着剤として利用する場合、フィルム接着剤を熱圧着した後に半田浴に漬け、さらに230～260℃の熱環境に放置する様な条件で使用される。したがって、高い耐熱性を有することが要求される。しかしながら、上記公報は、この様な要求性能を満たすための改良についての具体的な教示を含んでいない。

【0004】一方、高耐熱性を有する様にするために、ホットメルト接着剤の反応性を高めることが有利であるので、接着後の架橋反応（ポストキュア）を可能にした、いわゆる反応性（硬化性）ホットメルト接着剤も知られている。たとえば、ポリオレフィンの後架橋させるために、シリル基を有するオレフィンを用いるシラノール縮合型ホットメルト接着剤が知られている（特開平5-295126号公報）。また、エチレン系共重合体にウレタンプレポリマーを配合した、湿気硬化型ホットメルト接着剤（特開平4-8786号公報）も知られている。しかしながら、これらの材料を架橋するためには水分が必要であり、ICパッケージ製造等の用途には適さない。

【0005】また、ポリオレフィンに、酢酸ビニル、エチレンアクリル酸エステル、マレイン酸、スチレン等の極性成分を共重合により導入し、接着力を高めた接着性ポリオレフィンが知られている（特開平5-17735号公報、特開平4-227982号公報、特開平2-261876号公報、特開平2-255884号公報、特開平2-180979号公報等）。しかしながら、この様なポリオレフィン、そのままでは耐熱性が極めて低く、十分な接着力を得るためには、ポリオレフィン分子中の極性基（反応性官能基等）の量を多くする必要がある。さらに、ポリエチレンを含む接着剤で耐熱性を有するものとしては、ポリエチレンに、エポキシ樹脂および

other severe condition which is assigned in semiconductor product etc. Including ethylene - glycidyl methacrylate copolymer and rosin, as for example polyethylene type polymer hot melt adhesive which becomes, is disclosed in Japan Unexamined Patent Publication Hei 9 - 25371 disclosure. Above-mentioned rosin is added goes hand in hand with polarity action of glycidyl group of ethylene - glycidyl methacrylate copolymer, as tackifier (tackifier), improves adhesiveness for the metal surface. In addition, as for preferred rosin, with rosin ester where acid number is the 100 or below, therefore, this adhesive is not something which utilizes thermosetting reaction of rosin and ethylene - glycidyl methacrylate copolymer positively. In addition, there is not either statement which intends crosslinking reaction with intermolecular of ethylene - glycidyl methacrylate copolymer (polyethylene type polymer) in this disclosure.

[0003] When it utilizes, as film adhesive in order to lock lead pin of lead frame of IC thermobonding after doing film adhesive, it soaks this kind of adhesive, in solder bath, furthermore, it is used with kind of condition which is left in thermal environment of 230 to 260 °C. Therefore, it possesses high heat resistance, it is required densely. But, above-mentioned disclosure does not include exemplary instruction concerning improvement in order to fill up this kind of required performance.

[0004] On one hand, in order to try to possess high heat resistance, reactivity of the hot melt adhesive is raised, because it is profitable densely, crosslinking reaction (postcure) after glueing was made possible, also so-called reactivity (curability) hot melt adhesive is known. In order post-crosslink to do for example polyolefin, silanol condensation type hot melt adhesive which uses olefin which possesses silyl group has been known, (Japan Unexamined Patent Publication Hei 5 - 295126 disclosure). In addition, urethane prepolymer was combined to ethylenic copolymer, also moisture hardening type hot melt adhesive (Japan Unexamined Patent Publication Hei 4 - 8786 disclosure) is known. But, in order crosslinking to do these material, water being necessary, it is not suited for IC package production or other application.

[0005] In addition, in polyolefin, vinyl acetate, ethylene acrylic acid ester, maleic acid and the styrene or other polar component are introduced by copolymerization, adhesiveness polyolefin which raises the adhesion strength is informed, (Such as Japan Unexamined Patent Publication Hei 5 - 17735 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 4 - 227982 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 2 - 261876 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 2 - 255884 disclosure and Japan Unexamined Patent Publication Hei 2 - 180979 disclosure). But, in order as for this kind of polyolefin, heat resistance quite is low that way, to obtain sufficient adhesion strength, it is necessary to make

潜在性硬化剤を配合したものが知られている（特開昭63-301283号等）。

【0006】特開平10-316955号公報には、(a)第1ポリエチレン系重合体としてのエチレン-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体と、(b)第2ポリエチレン系重合体としてのエチレン-アルキル(メタ)アクリレート共重合体と、(c)分子内にカルボキシル基を有するロジンとを含んでなり、上記共重合体分子のエチレン単位間に形成された架橋構造を有する、ホットメルト可能な接着剤組成物が開示されている。この架橋構造は、上記成分(a)～(c)を含有する混合物に、電子線を照射して形成することができる。この組成物では、従来の反応性(硬化性)ホットメルト接着剤が有する、遅い架橋反応、反応副生成物の発生による接着力の経時劣化、加熱時のゲル化などの問題を解決でき、溶剤を用いなくてもフィルム状接着剤に成形できる点で優れている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】ところで、近年、半導体チップのクロック周波数の増加と高集積化に伴い、低誘電率で、かつ低誘電損失(誘電正接)のICパッケージ用接着剤が要求されている。エチレンホモポリマーは、誘電率が低いという特徴を有するが、接着性と耐熱性に乏しい。接着性および耐熱性を改善するためには、上記の様に、分子内に極性基(反応性基を含む)が導入されたポリエチレン系重合体(エチレン単位と他の重合単位とを有する共重合体)を利用する必要がある。しかしながら、十分な接着力および耐熱性を得るためには、ポリオレフィン分子中の極性基の量を多くする必要があり、結果として誘電率および誘電正接( $\tan \delta$ )が大きくなる。また、エポキシ樹脂を併用した場合、エポキシ樹脂に由来する芳香族成分を含むので誘電率が大きくなる。

【0008】そこで、本発明の目的は、誘電率および誘電正接( $\tan \delta$ )が低く、ポストキュアが可能な、ポリエチレン系重合体を含む熱硬化性接着剤組成物を提供することにある。

【0009】

quantity of the polar group (Such as reactive functional group) in polyolefin molecule many. Furthermore, in polyethylene, those which combine epoxy resin and latent curing agent are known as possesses heat resistance with adhesive which includes the polyethylene, (Such as Japan Unexamined Patent Publication Showa 63 - 301283 number).

[0006] As ethylene - glycidyl (meth)acrylate copolymer and (b) 2nd polyethylene type polymer as (a) 1st polyethylene type polymer including rosin which possesses carboxyl group in ethylene - alkyl (meth)acrylate copolymer and (c) intramolecular, it becomes in the Japan Unexamined Patent Publication Hei 10 - 31 6955 disclosure, it possesses crosslinked structure which was formed between ethylene unit of above-mentioned copolymer molecule, hot melt possible adhesive composition is disclosed. Irradiating electron beam to blend which contains above-mentioned component (a) to (c), it can form this crosslinked structure. deterioration over time of adhesion strength, be able to solve gelation or other problem when heating with occurrence of slow crosslinking reaction and reaction by-product where with this composition, the conventional reactivity (curability) hot melt adhesive has, it is superior in point which it can form in film adhesive making use of solvent.

[0007]

[Problems to be Solved by the Invention] By way, with low dielectric constant, at same time adhesive for IC package of low dielectric loss (dielectric loss tangent) is required recently, attendant upon increase and the trend to high integration of clock frequency of semiconductor chip. ethylene homopolymer, has feature that dielectric constant is low, but it is lacking in adhesiveness and heat resistance. In order to improve adhesiveness and heat resistance, above-mentioned way, it is necessary to utilize polyethylene type polymer (It possesses ethylene unit and other polymerization unit copolymer) where polar group (reactive group is included.) is introduced into intramolecular. But, in order to obtain sufficient adhesion strength and heat resistance, it to be necessary to make quantity of polar group in polyolefin molecule many, dielectric constant and the dielectric loss tangent ( $\tan \delta$ ) become large as result. In addition, when epoxy resin is jointly used, because aromatic component which derives in epoxy resin is included dielectric constant becomes large.

[0008] Then, as for objective of this invention, dielectric constant and dielectric loss tangent ( $\tan \delta$ ) are low, the postcure possible, it is to offer thermosetting adhesive composition which includes polyethylene type polymer.

[0009]

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するために、(a) 分子内にエポキシ基を有する第1ポリエチレン系重合体と、(b) 分子内にエポキシ基を持たない第2ポリエチレン系重合体と、(c) 分子内にカルボキシル基を有するロジンとを含んでなる接着剤組成物において、前記第2ポリエチレン系重合体が、エチレンホモポリマーを含んでなることを特徴とする熱硬化性接着剤組成物を提供する。

【0010】ここで、本発明の熱硬化性接着剤組成物が、従来の接着剤の問題点をどのようにして解決するのかを説明する。なお、本明細書において、「ポリエチレン系重合体」という用語は、エチレンホモポリマー、およびエチレン単位を含む共重合体の両方を包含する。本発明の熱硬化性接着剤組成物（以下、単に「接着剤組成物」と呼ぶこともある。）は、接着成分として、分子内にエポキシ基を有する第1ポリエチレン系重合体（以下、「重合体(a)」と呼ぶ場合もある。）と、分子内にカルボキシル基を有するロジン（以下「ロジン(c)」と呼ぶ場合もある。）とを含有する。したがって、この熱硬化性接着剤組成物から形成された接着剤は、（ポストキュア時に）エチレン-グリシジル（メタ）アクリレート共重合体等の重合体(a)のエポキシ基と、ロジン(c)のカルボキシル基との反応で熱硬化でき、耐熱性および接着性を効果的に高めることができる。また、この熱硬化反応は、水等の反応副生成物を発生せず、しかも、一般に架橋反応が早く、長時間のポストキュアを必要としない。また、架橋反応の際に水分を必要としない。したがって、ICパッケージ製造等の用途にも適する。

【0011】さらに、本発明の接着剤組成物は、接着成分の1つである分子内にエポキシ基を持たない第2ポリエチレン系重合体（以下、「重合体(b)」と呼ぶ場合もある。）としてエチレンホモポリマーを含有する。したがって、本発明の接着剤組成物から形成された接着剤では、効果的に誘電率および誘電損失を低くすることができる。たとえば、誘電率( $\epsilon$ )は、5,000kHzの交流電圧を印加した時の測定値で、通常2.4以下、好適には2.3以下、特に好適には1.7~2.2の範囲である。また、誘電損失( $\tan\delta$ )は、5,000kHzの交流電圧を印加した時の測定値で、通常0.025以下、好適には0.020以下、特に好適には0.001~0.018の範囲である。なお、誘電率と誘電損失は、ポストキュア後の接着剤についての測定値である。

【0012】通常、エチレンホモポリマーと他の共重合

[Means to Solve the Problems] Thermosetting adhesive composition where this invention becomes and in order to solve the above-mentioned problem, including rosin which possesses carboxyl group in 2nd polyethylene type polymer and (c) intramolecular which do not have epoxy group in 1st polyethylene type polymer and (b) intramolecular which possess epoxy group in (a) intramolecular the above-mentioned 2nd polyethylene type polymer, including ethylene homopolymer in adhesive composition which becomes, densely makes feature is offered.

[0010] Here, thermosetting adhesive composition of this invention, how doing problem of conventional adhesive, you explain whether solving. Furthermore, "polyethylene type polymer" with term which is said includes the both of copolymer which includes ethylene homopolymer, and ethylene unit in the this specification. thermosetting adhesive composition (Below, there are also times when "adhesive composition" with it calls simply.) of this invention 1st polyethylene type polymer which possesses epoxy group in the intramolecular as tacky component, (When below, "polymer (a)" with it calls, it is.) with, contains rosin (When below "rosin (c)" with it calls, it is.) which possesses carboxyl group in intramolecular. Therefore, adhesive which was formed from this thermosetting adhesive composition, thermal curing is possible with reaction with epoxy group of (At time of postcure) ethylene-glycidyl (meth)acrylate copolymer or other polymer (a), and carboxyl group of rosin (c) raises heat resistance and adhesiveness in effective it is possible densely. In addition, this thermosetting reaction does not generate water or other reaction by-product, furthermore, crosslinking reaction is quick, does not need postcure of lengthy generally. In addition, water is not needed case of crosslinking reaction. Therefore, it is suited for also IC package production or other application.

[0011] Furthermore, adhesive composition of this invention contains ethylene homopolymer 2nd polyethylene type polymer which does not have epoxy group in intramolecular which is a one of tacky component (When below, "polymer (b)" with it calls, it is.) as. Therefore, with adhesive which was formed from adhesive composition of the this invention, dielectric constant and dielectric loss low can be made to effective. for example dielectric constant ( $\epsilon$ ), when imprinting doing alternating current voltage of 5,000 KHz, with the measured value, 2.4 or less, 2.3 or less, especially is range of the 1.7 to 2.2 usually ideally ideally. In addition, dielectric loss ( $\tan\delta$ ), when imprinting doing alternating current voltage of 5,000 KHz, with measured value, 0.025 or less, 0.020 or below, especially is range of the 0.001 to 0.018 usually ideally ideally. Furthermore, dielectric constant and dielectric loss are measured value concerning adhesive after postcure.

[0012] Usually, with composition which includes ethylene hom

体とを含む組成物では、熱硬化時に巨視的な相分離が進行する。このような相分離は、接着性能等を損なうおそれが極めて大きい。本発明の接着剤組成物では、前記ポリエチレン系重合体分子のエチレン単位に架橋構造の導入が可能であり、その様な架橋構造が導入された本発明の接着剤では、このような相分離を効果的に防ぐことができる。なお、ロジン(c)のカルボキシル基と、重合体(a)のエポキシ基とは、架橋(硬化)前の接着剤では、実質的に反応していないので、ポストキュアを効果的に行うことができる。

【0013】接着成分(すなわち、上記(a)~(c)の成分を含む樹脂成分)中のエチレンホモポリマー(以下、「PEポリマー」と呼ぶこともある。)の含有割合は、本発明の効果を損なわない限り特に限定されない。しかしながら、通常15~75重量%、好適には30~72重量%、特に好適には40~70重量%である。PEポリマーが少なすぎると、誘電率および誘電損失を効果的に低くすることができないおそれがあり、反対に多すぎると接着性(剥離接着力等)や耐熱性が低下するおそれがある。

【0014】接着力を容易に高め、かつ誘電率を効果的に低くするためには、PEポリマーは、低密度ポリエチレン(以下、「LDPE」と呼ぶこともある。)を含んでなるのが好適である。接着成分中のLDPEの割合は、通常15重量%以上、好適には18重量%以上、特に好適には20~70重量%の範囲である。また、PEポリマー中のLDPEの割合は、通常25重量%以上、好適には30重量%以上、特に好適には33重量%以上である。また、PEポリマーが実質的にLDPEからなる場合、接着剤の接着力を効果的に高め、かつ誘電率を効果的に低下できる点で好適である。

【0015】LDPEに加えて高密度ポリエチレン(以下、「HDPE」と呼ぶこともある。)を用いた場合、接着剤の硬度を効果的に高め、本発明の接着剤を用いて形成したICパッケージの寸法安定性を向上させることができる。また、100℃近傍のヤング率を効果的に高め、本発明の接着剤を用いて高周波ワイヤーボンディングを容易に行うことができる。高周波ワイヤーボンディングを容易に行うには、100℃において測定したヤング率は、ポストキュア後の接着において、通常 $3 \times 10^6$  Pa以上、好適には $7 \times 10^6$  Pa以上、特に好適には $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^8$  Paの範囲である。

opolymer and other copolymer, the macroscopic phase separation advances at time of thermal curing. As for this kind of phase separation, fear of impairing adhesiveness etc quite is large. With adhesive composition of this invention, introduction of crosslinked structure being possible in ethylene unit of aforementioned polyethylene type polymer molecule, with adhesive of this invention where kind of crosslinked structure is introduced, this kind of phase separation is prevented in effective, it is possible densely. Furthermore, because with adhesive before crosslinking (Hardening), it has not reacted with carboxyl group of rosin (c) and epoxy group of the polymer (a), substantially, postcure is done in effective, it is possible densely.

[0013] If content of ethylene homopolymer (Below, "PE polymer" with there are also times when it calls.) in tacky component (component of namely, above-mentioned (a) to (c) is included resin component) does not impair the effect of this invention, especially it is not limited. But, 15 to 75 weight %, 30 to 72 wt%, especially it is a 40 to 70 weight % usually ideally ideally. When PE polymer is too little, when there is a possibility of making the dielectric constant and dielectric loss low in effective and without being possible densely, is many in opposite direction adhesiveness (Such as peel strength) and there is a possibility heat resistance decreasing.

[0014] In order raises adhesion strength easily, at same time dielectric constant to make low in effective, as for PE polymer, including low density polyethylene (Below, "LDPE" with there are also times when it calls.), it is ideal to become. Ratio of LDPE in tacky component, 15 weight % or more, 18 weight % or more, especially is range of 20 to 70 weight % usually ideally ideally. In addition, ratio of LDPE in PE polymer, 25 weight % or more, the 30 weight % or more, especially is 33 wt% or more usually ideally ideally. In addition, when PE polymer substantially consists of LDPE, the adhesion strength of adhesive is raised in effective, at same time dielectric constant it is ideal in point which it can decrease to effective.

[0015] When high density polyethylene (Below, "HDPE" with there are also times when it calls.) is used in addition to LDPE, it raises the hardness of adhesive in effective, dimensional stability of IC package which was formed making use of adhesive of this invention it can improve. In addition, Young's modulus of 100 °C vicinity is raised in effective, high frequency wire bonding is done easily, making use of adhesive of this invention it is possible densely. To do high frequency wire bonding easily, Young's modulus which was measured in 100 °C, the  $3 \times 10^6$  Pa or greater,  $7 \times 10^6$  Pa or greater, especially is range of  $1 \times 10^7$  to  $1 \times 10^8$  Pa usually ideally ideally at time of glueing after postcure.

【0016】高密度ポリエチレンを併用する場合、LDPE (L) とHDPE (H) との混合重量比 (L:H) は、通常25:75~80:20、好適には30:70~75:25、特に好適には33:67~70:30である。LDPEが少なすぎると、接着力および誘電率が効果的に改善されないおそれがある。なお、本明細書における、LDPE (低密度ポリエチレン) と、HDPE (高密度ポリエチレン) とは、ASTM D 1248-84に準拠して測定した密度の値で次の様に定義される。すなわち、LDPEの密度は0.910~0.925、HDPEの密度は0.942以上である。

【0017】本発明の接着剤は、好適には次の様な方法で製造することができる。

(i) 前記接着成分 (重合体 (a)、重合体 (b) およびロジン (c) とを含有する成分) を含有する接着剤組成物を調製し、(ii) その接着剤組成物に電子線を照射し、前記接着成分に含まれるポリエチレン系重合体分子のエチレン単位間に架橋構造を導入し、接着剤を製造する。この方法によれば、フィルム等の所定の形状への加熱成形工程において、組成物のゲル化を特に効果的に防止しつつ、ポリエチレン系重合体間に架橋構造を導入でき、連続生産が極めて容易である。

【0018】

【発明の実施の形態】 (熱硬化性接着剤組成物) 本発明の熱硬化性接着剤組成物は、接着成分として必須である分子内にエポキシ基を有する第1ポリエチレン系重合体 (重合体 (a))、およびロジン (c) に加えて、分子内にエポキシ基を持たない熱可塑性ポリマーとして、第2ポリエチレン系重合体 (重合体 (b)) を含む。これにより、接着剤組成物から形成された接着剤 (熱接着性フィルム接着剤等) の接着性を容易に高めることができる。また、前述の様に第2ポリエチレン系重合体は、PEポリマーを必須成分として含有する。

【0019】重合体 (a) の含有量は、接着成分全重量に対して、通常20~70重量%、好適には23~60重量%、特に好適に25~55重量%の範囲である。重合体 (a) の含有量が少なすぎると、反応性 (熱硬化) が低下するおそれがあり、反対に多すぎると、誘電率および誘電損失を低くすることが困難になるおそれがある。

【0020】本発明で使用する重合体 (a) および重合体 (b) の加熱時の流動性は、190℃において測定したメルトフローレート (MFR: Melt Flow

[0016] When high density polyethylene is jointly used, blended weight ratio (L:H) of LDPE (L) and HDPE(H), the 25:75 to 80:20, 30:70 to 75:25, especially is 33:67 to 70:30 usually ideally ideally. When LDPE is too little, there is a possibility adhesion strength or the dielectric constant not being improved to effective. Furthermore, in this specification, LDPE (low density polyethylene) and HDPE (high density polyethylene), conforming to ASTM D 1248 - 84, at value of density which it measured the following way it is defined. As for density of namely, LDPE as for density of 0.910 to 0.925 and the HDPE it is a 0.942 or more.

[0017] Following way it can produce adhesive of this invention, ideally with the method.

(I) Adhesive composition which contains aforementioned tacky component (polymer (a), polymer (b) and rosin (c) are contained component) is manufactured, (ii) electron beam is irradiated to adhesive composition, crosslinked structure is introduced between ethylene unit of polyethylene type polymer molecule which is included in aforementioned tacky component, adhesive is produced. According to this method, in thermoforming step to film or other specified shape, while preventing the gelation of composition in especially effective, be able to introduce the crosslinked structure between polyethylene type polymer, continuous production quite is easy.

[0018]

[Embodiment of Invention] (Thermosetting adhesive composition) Thermosetting adhesive composition of this invention includes 2nd polyethylene type polymer (polymer (b)) as thermoplastic polymer which does not have epoxy group in intramolecular in addition to 1st polyethylene type polymer (polymer (a)), and rosin (c) which possess epoxy group in intramolecular which is necessary as tacky component. Because of this, adhesiveness of adhesive (Such as hot-melt adhesiveness film adhesive) which was formed from the adhesive composition is raised easily, it is possible densely. In addition, aforementioned way 2nd polyethylene type polymer contains PE polymer as the essential ingredient.

[0019] Content of polymer (a), 20 to 70 wt%, 23 to 60 wt%, especially is range of 25 to 55 wt% usually ideally ideally vis-a-vis tacky component total weight. When content of polymer (a) is too little, when there is a possibility the reactivity (thermosetting) decreasing, is many in opposite direction, there is a possibility of making dielectric constant and dielectric loss low and densely becoming difficult.

[0020] Fluidity when heating polymer (a) and polymer (b) which are used with this invention is above 1[g/10 min] usually making use of melt flow rate (MFR: Melt Flow rate) which was



R a t e) を用いて表して、通常 1 [g/10分] 以上である。1 以上であれば、接着剤組成物の熱接着が可能である。しかしながら、接着剤組成物のメルトコーティングを容易にするためには、好適には 30 以上である。一方、MFR が大きすぎると、硬化した組成物の凝集力が低下するおそれがある。これらの観点から、MFR は、特に好適には 35 ~ 1,000 の範囲である。ここで、「MFR」は、JIS K 6760 の規定に従い測定された値である。重合体 (a) および重合体 (b) の重量平均分子量は、MFR が上記の様な範囲になる様に選択すればよい。

【0021】重合体 (a) および重合体 (b) の合計割合は、接着剤組成物全体に対して、通常 60 ~ 99 重量%、好適には 70 ~ 98 重量%、特に好適には 80 ~ 97 重量% の範囲が好適である。これらの重合体の含有割合が少なすぎると、接着性が低下するおそれがある。上記のような組成を有する本発明の接着剤組成物は、本発明の接着剤等の熱硬化性接着剤を形成するための、接着剤前駆体組成物として適している。

【0022】(熱硬化性接着剤) 本発明の接着剤組成物から形成された接着剤は、常温 (約 25℃、以下「常温」という用語は、すべて約 25℃を意味する。) で固体であるが、所定の温度にて、比較的低圧、短時間 (たとえば、100 ~ 200℃にて、0.1 ~ 10 kg/cm<sup>2</sup>、0.1 ~ 30 秒間) で熱圧着でき、圧着時の加熱または圧着後の加熱 (ポストキュア) により硬化 (架橋) させることができる。したがって、熱接着 - 熱架橋タイプの接着剤として有用に使用できる。

【0023】このような接着剤は、たとえば、接着剤組成物に電子線を照射し、ポリエチレン系重合体分子のエチレン単位間に架橋構造を導入して形成することができる。この場合、従来の放射線架橋タイプのものと異なり、放射線が照射できないか、若しくは照射しにくい被着体の部分に接着剤を配置した後、加熱により架橋完了できる。熱硬化を行う時の加熱温度は通常 120℃以上であり、加熱時間は通常 1 分以上である。

【0024】本発明の接着剤組成物は、通常のホットメルト接着剤等のホットメルト可能な組成物に比べて低い温度 (たとえば、120℃以下) で熔融し、容易にホットメルトコーティングできる。また、ホットメルト時の流動性が比較的高く、コーティングまたはフィルム状に成形するために溶剤を必要としない。すなわち、接着完了後の残留溶剤が悪影響を及ぼすこともない、熱硬化性のフィルム接着剤を形成することができる。

measured in 190 °C displaying. If it is a 1 or more, hot-melt adhesion of adhesive composition is possible. But, in order to make melt coating of adhesive composition easy, it is a 30 or greater ideally. On one hand, when MFR is too large, there is a possibility the cohesiveness of composition which is hardened decreasing. From these viewpoint, MFR especially is range of 35 to 1,000 ideally. Here, "MFR" is value which was measured in accordance with the rule of JIS K 6760. In order if MFR above-mentioned way to become range, it should have selected weight average molecular weight of polymer (a) and polymer (b).

[0021] As for total proportion of polymer (a) and polymer (b), 60 to 99 wt%, the 70 to 98 wt%, especially range of 80 to 97 wt% is ideal usually ideally vis-a-vis adhesive composition entirety. When content of these polymer is too little, there is a possibility the adhesiveness decreasing. As description above adhesive composition of this invention which possesses composition is suitable, as adhesive precursor composition in order to form adhesive or other thermosetting adhesive of this invention.

[0022] (Thermosetting adhesive) Adhesive which was formed from adhesive composition of this invention is solid with ambient temperature (Approximately 25 °C, below "ambient temperature" with term which is said means all approximately 25 °C.), but with specified temperature, thermobonding it is possible relatively with low pressure and short time (With for example 100 to 200 °C, 0.1 to 10 kg/cm<sup>2</sup> and 0.1 to 30 second), hardening (crosslinking) it is possible with heating (postcure) after heating or pressure bonding at the time of pressure bonding. Therefore, as adhesive of hot-melt adhesion-thermal crosslinking type, you can use for usefulness.

[0023] This kind of adhesive can irradiate electron beam to for example adhesive composition, between the ethylene unit of polyethylene type polymer molecule can introduce crosslinked structure and can form. In this case, it cannot irradiate radiation unlike those of conventional radiation crosslinking type, or, crosslinking it can complete or after arranging adhesive in the portion of item to be bonded which it is difficult to irradiate, with heating. When doing thermal curing, as for heating temperature it is a 1 min or more usually with the 120 °C or higher, as for heating time usually.

[0024] It melts adhesive composition of this invention, with low temperature (for example 120 °C or below) in comparison with the conventional hot melt adhesive or other hot melt possible composition, hot melt coating is possible easily. In addition, solvent is not needed in order fluidity at time of the hot melt is high relatively, to form in coating or film. There are not either times when residual solvent after completing namely, glueing causes adverse effect, film adhesive of

【0025】本発明の接着剤組成物において、メルトコーティングまたは押出成形の際の加熱温度での、重合体(a)とロジン(c)との硬化反応は極めて緩やかであり、接着剤組成物がゲル化したり、その粘性(複素弾性率)が、連続生産が困難になる様なレベルまで上昇することはない。また、90℃未満では硬化反応は実質的には進行しないので、接着剤組成物の貯蔵安定性は極めて高い。また、接着剤を被着体に適用した後の架橋(後架橋、すなわちポストキュア)において、ポリエチレン系重合体の分子間の熱架橋反応が必須ではない様に組成を決定できるので、フィルム等の所定の形状への加熱成形工程において、組成物のゲル化を効果的に防止でき、連続生産が容易である。一方、130℃以上、好適には150℃以上の温度では硬化反応が急速に進行するので、ポストキュア等の熱硬化処理時間を容易に短縮できる。

【0026】本発明の接着剤組成物は、上記の様な熱硬化性を有することに加えて、前記接着成分中に分散された無機コロイドをさらに含んでなる場合、熱圧着時の流れ抵抗が大きくなる。したがって、本発明の接着剤組成物から形成された接着剤は、熱圧着時の流れ抵抗が大きく、かつ高耐熱性を有する、熱硬化性-熱接着タイプの接着剤として利用できる。

【0027】本発明による接着剤は、好適には、上記接着剤組成物を用い、前記接着成分に含まれるポリエチレン系重合体分子のエチレン単位間に架橋構造を導入して形成される。このような架橋構造は、熱硬化時の巨視的な相分離を効果的に防ぐ様に作用する。また、このような架橋構造は、接着剤の熱圧着時の弾性率を向上させる様に作用する。弾性率の向上により、2つの被着体の間に挟まれた接着剤の層が、熱圧着操作の際に過度に流動することを防ぎ、接着剤が被着体の間からはみ出したり、接着剤の層の厚みが小さくなりすぎて接着性能が低下することを効果的に防止する。

【0028】上記の様な性能を制御する接着剤の弾性率は、250℃における貯蔵弾性率( $G'$ )により規定されるのが望ましい。しかしながら、本発明の接着剤は、加熱により硬化反応が進行するので、通常上記の測定温度では一定の弾性率を示さない。そこで、接着剤の貯蔵弾

thermosetting can be formed.

[0025] In adhesive composition of this invention, case of melt coating or extrusion molding, as for the curing reaction of polymer (a) and rosin (c) with heating temperature quite being lenient, adhesive composition does not do gelation, viscosity (complex elastic modulus), are not times when it rises to kind of level where continuous production becomes difficult. In addition, because under 90 °C it does not advance curing reactions substantially, shelf life of adhesive composition quite is high. In addition, after applying adhesive to item to be bonded, as thermal crosslinking reaction of intermolecular of polyethylene type polymer is not necessary in crosslinking (post-crosslink namely postcure), because the composition can be decided, be able to prevent gelation of composition in the effective in thermoforming step to film or other specified shape, continuous production is easy. On one hand, because 130 °C or higher, with temperature of 150 °C or higher curing reaction advances ideally quickly, postcure or other thermosetting time can be shortened easily.

[0026] As for adhesive composition of this invention, furthermore including inorganic colloid which is dispersed in aforementioned tacky component above-mentioned way in addition to possessing thermosetting, when it becomes, flow resistance at the time of thermobonding becomes large. Therefore, as for adhesive which was formed from adhesive composition of the this invention, flow resistance at time of thermobonding is large, at same time possesses high heat resistance, it can utilize as adhesive of thermosetting - hot-melt adhesion type.

[0027] Adhesive ideally, introducing crosslinked structure between ethylene unit of the polyethylene type polymer molecule which is included in aforementioned tacky component making use of the above-mentioned adhesive composition, is formed with this invention. This kind of crosslinked structure operates, in order to prevent macroscopic phase separation at time of thermal curing in effective. In addition, this kind of crosslinked structure operates, in order modulus at the time of thermobonding of adhesive to improve. By improvement of modulus, layer of adhesive which was put between between 2 item to be bonded, flows excessively case of thermobonding operation densely to prevent, adhesive protrusion is enough from between the item to be bonded, thickness of layer of adhesive becomes too small and adhesiveness decreases prevents densely in effective.

[0028] Above-mentioned way as for modulus of adhesive which control the performance, it is desirable to be stipulated by elastic storage modulus ( $G'$ ) in 250 °C. But, because curing reaction advances adhesive of this invention, due to heating, usually with above-mentioned measurement temperature fixed

性率を次のように定義する。すなわち、使用前（熱圧着前等、被着体上へ適用する前）の接着剤を試料とし、動的粘弾性測定装置を用い、試料の温度を90℃から300℃まで、昇温速度5℃/分にて昇温させ、剪断速度6.28rad/sにて貯蔵弾性率を測定し、250℃で測定される貯蔵弾性率を「250℃における貯蔵弾性率（G'）」と定義する。

【0029】本発明の接着剤の上記定義による貯蔵弾性率は、通常 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^7$  Pa、好適には $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$  Paの範囲である。この貯蔵弾性率が小さすぎると、熱圧着操作における流動を防止する効果が低下し、反対に大きすぎると、瞬間的な熱圧着（たとえば30秒以下）操作での接着（仮接着）が不良になるおそれがある。この様な仮接着が不良であると、接着した部品を後工程（たとえば、ポストキュア工程）へ運搬する時に、部品が基材から脱着する。

【0030】分子間架橋は、通常、重合体（a）どうしの分子間、重合体（b）どうしの分子間、および重合体（a）と重合体（b）との分子間、少なくとも1つの分子間において、エチレン単位間に形成される。また、エチレン-アルキル（メタ）アクリレート共重合体等の「分子内にエポキシ基を持たないエチレン系共重合体」が、追加成分として組成物中に含まれる場合、このエチレン系共重合体と、重合体（a）および/または重合体（b）との分子間においても、エチレン単位間に形成される。この様な分子間架橋は、たとえば、電子線照射により、ポリエチレン系重合体分子のエチレン単位がラジカル的に活性化され、エチレン単位間で架橋反応が進行して形成される。

【0031】本発明の接着剤は、接着剤組成物をフィルム状、またはその他の形状に成形し、その成形物に電子線を照射し、ポリエチレン系重合体の分子間の架橋構造を形成して製造することができる。本発明の接着剤は、たとえば、次の様な方法で製造することができる。まず、重合体（a）と、重合体（b）とを含有するマスターバッチを形成する。マスターバッチは、通常、押出機等の加熱可能な混練装置を用いて形成する。マスターバッチは、この後の混練工程を容易にするために、通常ペレット状に形成する。また、重合体（a）および重合体（b）は、最終の接着剤組成物に含まれるべき全量を用いてマスターバッチを形成しても良いし、通常、一部の量の重合体（a）および（b）を用いることもできる。また、無機コロイド等の接着成分以外の成分を含有させる場合、このマスターバッチに予め練り込んでおくのが良

modulus is not shown. Then, elastic storage modulus of adhesive is defined following way. Before namely, using it designates adhesive of (It applies, to on item to be bonded such as before thermobonding front) as sample, from 90 °C to 300 °C, temperature rise doing temperature of sample with heating rate 5 °C per minute making use of dynamic viscoelasticity measuring apparatus, it measures elastic storage modulus with the shear rate 6.28 radians/sec, "In 250 °C, elastic storage modulus (G') with it defines elastic storage modulus which is measured with 250 °C.

[0029] Elastic storage modulus,  $1 \times 10^3$  to  $1 \times 10^7$  Pa, is range of  $2 \times 10^3$  to  $1 \times 10^6$  Pa usually ideally in above-mentioned definition of adhesive of this invention. When this elastic storage modulus is too small, when effect which prevents flowing thermobonding operation decreases, is too large in opposite direction, there is a possibility glueing (temporary adhesion) with instantaneous thermobonding (for example 30 second or less) operation becoming the deficiency. When this kind of temporary adhesion is deficiency, when conveying part which it glues to postprocessing (for example postcure step), part detachment does from substrate.

[0030] Intermolecular crosslink is formed between ethylene unit usually, intermolecular of the polymer (a), intermolecular of intermolecular, and polymer (a) and polymer (b) of the polymer (b), in intermolecular of at least one. In addition, when ethylene-alkyl (meth)acrylate copolymer or other "It does not have epoxy group in intramolecular ethylenic copolymer", it is included in composition as the added component, regarding intermolecular of this ethylenic copolymer and polymer (a) and/or polymer (b), it is formed between ethylene unit. As for this kind of intermolecular crosslink, ethylene unit of polyethylene type polymer molecule is activated by the radical by for example electron beam illumination, crosslinking reaction advances between ethylene unit and is formed.

[0031] As for adhesive of this invention, adhesive composition in film or other shape it can form, can irradiate electron beam to molded article, can form the crosslinked structure of intermolecular of polyethylene type polymer and can produce. for example following way it can produce adhesive of this invention, with the method. First, master batch which contains polymer (a) and polymer (b) is formed. It forms master batch, usually, making use of extruder or other heatable kneading equipment. In order to make kneading step after this easy, usually it forms the master batch, in pellet. In addition, polymer (a) and polymer (b) are good forming master batch making use of total amount which it should you include in adhesive composition of final and, usually, it is possible also to use polymer (a) and (b) of the quantity of part. In addition, when component other than inorganic colloid or other tacky

い。続いて、このマスターバッチペレットを、押出機等の混練装置に投入し、混練しながら、熱溶融させたロジン(c)を添加し、すべての成分が均一に混合された接着剤組成物を得る。この様にして得た接着剤組成物を、ターダイコーティング等の塗布方法にてフィルム状に成形し、この成形フィルムに電子線を照射し、上記重合体の分子間に架橋構造を導入し、フィルム状の本発明の接着剤を得ることができる。

【0032】(分子内にエポキシ基を有する第1ポリエチレン系重合体)分子内にエポキシ基を有する第1ポリエチレン系重合体(重合体(a))の好ましい例は、エチレン-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体である。重合体(a)は、接着剤組成物を所定の温度にて加熱したときに、ロジン(c)と硬化反応して、硬化物の凝集力を高める働きをする。この様な高凝集力は、接着剤組成物の剥離接着力等の接着性能を向上させるのに有利である。また、電子線照射により、重合体(a)どうしの分子間、または／および重合体(b)との分子間での架橋構造を形成し、接着剤組成物の熱圧着時の弾性率を向上させる様に作用する。一方、重合体(a)は、接着剤組成物を比較的低温で溶融させ、メルトコーティングを容易にする作用も有する。また、接着剤組成物に良好な熱接着性(溶融して被着体に密着した後、冷却、固化した段階での被着体に対する接着性を意味する。)を付与する。

【0033】重合体(a)は、たとえば、(i)グリシジル(メタ)アクリレートモノマーと、(ii)エチレンモノマーとを含んでなるモノマー混合物を出発モノマーとして重合して得ることができる。また、本発明の効果を損なわない限り、上記以外の第3のモノマーとして、プロピレン、アルキル(メタ)アクリレート、酢酸ビニル等が使用できる。この場合、アルキル(メタ)アクリレートのアルキル基の炭素数は、通常1~8の範囲である。重合体(a)の具体例としては、

- 1) グリシジル(メタ)アクリレートとエチレンの2元共重合体、
- 2) グリシジル(メタ)アクリレート、酢酸ビニルおよびエチレンの3元共重合体、
- 3) グリシジル(メタ)アクリレート、エチレンおよびアルキル(メタ)アクリレートの3元共重合体、を挙げることができる。

【0034】この様な重合体(a)は、グリシジル(メタ)アクリレートとエチレンとからなるモノマー混合物

component is contained, it is good to knead beforehand in this master batch. Consequently, it throws this master batch pellet, to extruder or other kneading equipment, kneading, it adds rosin(c) which hot melting is done, it obtains adhesive composition where all component are mixed to uniform adhesive composition which it acquires in this way, with T-die coating or other application method it can form in the film, can irradiate electron beam to this molded film, into intermolecular of the above-mentioned polymer can introduce crosslinked structure, can acquire the adhesive of this invention of film.

[0032] Example where 1st polyethylene type polymer (polymer (a)) which possesses epoxy group in (It possesses epoxy group in intramolecular 1st polyethylene type polymer) intramolecular is desirable is ethylene-glycidyl (meth)acrylate copolymer. polymer (a), when heating adhesive composition with specified temperature, rosin(c) and the curing reaction doing, does function which raises cohesiveness of cured product. This kind of high cohesiveness peel strength or other adhesiveness of adhesive composition is profitable in order to improve. In addition, intermolecular of polymer (a), it forms crosslinked structure with intermolecular of and/or polymer (b) with electron beam illumination, in order modulus at time of the thermobonding of adhesive composition to improve, it operates. On one hand, polymer (a), melting adhesive composition with relatively low temperature, has also the action which makes melt coating easy. In addition, satisfactory hot-melt adhesiveness (melting, after sticking to item to be bonded, cooling and it means the adhesiveness for item to be bonded with step which solidification is done.) is granted to adhesive composition.

[0033] Including for example (i) glycidyl (meth)acrylate monomer and (ii) ethylene monomer, polymerizing monomer blend which becomes as starting monomer, it can acquire polymer (a). In addition, if effect of this invention is not impaired, you can use the propylene, alkyl (meth)acrylate and vinyl acetate etc as monomer of 3rd other than description above. In this case, carbon number of alkyl group of alkyl (meth)acrylate is range of 1 to 8 usually. As embodiment of polymer (a),

- 1) dicopolymer of glycidyl (meth)acrylate and ethylene,
- 2) tricopolymer of glycidyl (meth)acrylate, vinyl acetate and ethylene,
- 3) tricopolymer of glycidyl (meth)acrylate, ethylene and alkyl (meth)acrylate, it is listed.

[0034] This kind of polymer (a) polymerizing monomer blend which consists of glycidyl (meth)acrylate and ethylene,

を重合させてなる繰返し単位を、高分子全体に対して、通常50重量%以上含み、好適には75重量%以上含む。また、上記繰返し単位中の、グリシジル(メタ)アクリレート(G)とエチレン(E)の重量比(G:E)は、好適には50:50~1:99、特に好適には20:80~5:95の範囲である。エチレンの含有量が少なすぎると、重合体(b)およびロジン(c)に対する重合体(a)の相溶性が低下し、均一な組成物ができないおそれがあり、また、電子線架橋が困難になるおそれがある。反対に、エチレンの含有が多すぎると、接着性能が低下するおそれがある。なお、重合体(a)は、1種単独または2種以上の混合物として使用することができる。

【0035】(分子内にエポキシ基を持たない第2ポリエチレン系重合体) 分子内にエポキシ基を持たない第2ポリエチレン系重合体、すなわち重合体(b)は、接着剤組成物の接着剤組成物を比較的低温で溶融させ、メルトコーティングを容易にし、接着剤組成物の熱接着性を高める様に作用する。また、電子線照射により、重合体(b)どうしの分子間、または／および重合体(a)との分子間での架橋構造を形成し、接着剤組成物の熱圧着時の弾性率を向上させる様に作用する。さらに、第2ポリエチレン系重合体はPEポリマーを含むので、本発明の接着剤の誘電率および誘電損失を効果的に低くすることができる。また、重合体(a)に比べて重合体(b)は吸水性が低いので、接着剤組成物、または接着剤の耐水性を高める様にも作用する。

【0036】重合体(b)は、PEポリマーの他に、本発明の効果を損なわない限り、分子内にエポキシ基を持たないエチレン系共重合体(コポリマー)を含んでも良い。この様なエチレン系共重合体としては、たとえば、エチレン-エチルアクリレート共重合体等のエチレン-アルキル(メタ)アクリレート共重合体を使用できる。エチレン-アルキル(メタ)アクリレート共重合体は、重合体(a)との相溶性が高く、接着性を損なうことなく、接着剤組成物の熱圧着性やメルトコーティング性を効果的に高めることができるからである。

【0037】また、本発明の接着剤組成物は、本発明の効果を損なわない限り、重合体(b)として、中密度ポリエチレン(密度が0.926~0.940)を含むこともできる。さらに、本発明の効果を損なわない限り、重合体(a)および(b)以外の熱可塑性ポリマーを含むこともできる。

【0038】(分子内にカルボキシル基を有するロジン) 本発明において使用されるロジン(c)は、分子内に

usually 50 weight % or more including vis-a-vis the polymer entirety, 75 weight % or more includes repeat unit which becomes, in ideal. In addition, glycidyl (meth)acrylate (G) in above-mentioned repeat unit and weight ratio (G:E) of the ethylene (E), 50:50 to 1:99, especially are range of 20:80 to 5:95 ideally ideally. When content of ethylene is too little, there is a possibility the compatibility of polymer (a) for polymer (b) and rosin (c) decreasing, uniform composition without being possible, in addition, there is a possibility electron beam crosslinking becoming difficult. When in opposite direction, content of ethylene is many, there is a possibility adhesiveness decreasing. Furthermore, you can use polymer (a), as blend of the 1 kind one or two kinds or more.

[0035] 2nd polyethylene type polymer namely polymer (b) which does not have epoxy group in (It does not have epoxy group in intramolecular 2nd polyethylene type polymer) intramolecular, melting adhesive composition of adhesive composition with relatively low temperature, makes melt coating easy, in order to raise hot-melt adhesiveness of adhesive composition, operates. In addition, intermolecular of polymer (b), it forms crosslinked structure with intermolecular of and/or polymer (a) with electron beam illumination, in order modulus at time of the thermobonding of adhesive composition to improve, it operates. Furthermore, because 2nd polyethylene type polymer includes PE polymer, dielectric constant and the dielectric loss of adhesive of this invention can be made to effective low. In addition, because polymer (b) water absorbancy is low in comparison with the polymer (a), in order to raise water resistance of adhesive composition or adhesive even, it operates.

[0036] If polymer (b), to other than PE polymer, does not impair effect of the this invention, it is good including ethylenic copolymer (copolymer) which does not have the epoxy group in intramolecular. As this kind of ethylenic copolymer, you can use for example ethylene - ethyl acrylate copolymer or other ethylene - alkyl (meth)acrylate copolymer. As for ethylene - alkyl (meth)acrylate copolymer, compatibility of polymer (a) to be high, without impairing the adhesiveness, thermobonding characteristic and melt coating behavior of adhesive composition are raised in effective, because it is possible densely.

[0037] In addition, if adhesive composition of this invention does not impair effect of the this invention, it is possible also to include medium density polyethylene (density 0.926 to 0.940), as polymer (b). Furthermore, if effect of this invention is not impaired, it is possible also to include thermoplastic polymer other than polymer (a) and (b).

[0038] Regarding to (It possesses carboxyl group in intramolecular rosin) this invention, rosin (c) which is used has carboxyl

カルボキシル基を有し、熱硬化操作において、前記重合体 (a) と反応し、接着剤組成物を熱硬化し、接着性能を高める様に作用する。ロジン (c) としては、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン、または、それらを化学変性したもの (たとえば、重合ロジン) が使用できる。ロジン (c) の酸価は、好適には 100 ~ 300、特に好適には 150 ~ 250 である。酸価が低すぎると、重合体 (a) との反応性が低下し、組成物の硬化性が低下するおそれがあり、反対に高すぎると、加熱成形時の安定性 (粘性の上昇防止効果) が低下するおそれがある。なお、ここで「酸価」とは、試料 1 g を中和するのに要する水酸化カリウムの mg 数で表された値である。

【0039】ロジン (c) の軟化点は、好適には 50 ~ 200 °C、特に好適には 70 ~ 150 °C である。軟化点が低すぎると、貯蔵中に重合体 (a) との反応が生じ、貯蔵安定性が低下するおそれがあり、反対に高すぎると、重合体 (a) との反応性が低下し、組成物の硬化性が低下するおそれがある。なお、ここで「軟化点」とは、JIS K 6730 にしたがって測定された値である。

【0040】本発明の接着成分中に含まれるロジン (c) の割合は、通常 1 ~ 40 重量% である。1 重量% 未満では組成物の硬化性および熱接着性が低下するおそれがあり、反対に 40 重量% を超えると、硬化後の組成物の接着性能が低下するおそれがある。この様な観点から、好適には 2 ~ 30 重量%、特に好適には 3 ~ 20 重量% の範囲である。ロジン (c) は、1 種単独または 2 種以上の混合物として使用することができ、また、本発明の効果を損なわない限り、カルボキシル基を実質的に持たないロジンも併用することもできる。

【0041】(その他の添加剤) 本発明の接着剤組成物は、本発明の効果を損なわない限り、上記 (a) ~ (c) の接着成分以外に、種々の添加剤を含むことができる。この様な添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、無機コロイドやその他の充填材 (ポリマー粒子、導電性粒子、顔料等)、ワックス等の滑剤、ゴム成分、粘着付与剤、架橋剤、硬化促進剤等である。

【0042】無機コロイドは、通常コロイド粒子の形態で分散液に含有されるので、粒子が重力により沈降することなく、安定に分散可能である。したがって、この様な分散液を乾燥して形成した本発明の接着剤組成物では、各成分が均一に混合した状態を実現でき、熱圧着時の

group in the intramolecular, reacts with aforementioned polymer (a) in thermosetting operation, the thermal curing does adhesive composition, in order to raise adhesiveness, operates. As rosin (c), gum rosin, wood rosin and tall oil rosin, or, those chemical modification you can use thing (for example polymerized rosin) which is done. acid number of rosin (c), 100 to 300, especially is 150 to 250 ideally ideally. When acid number is too low, reactivity of polymer (a) decreases, there is a possibility curability of composition decreasing, when it is too high in opposite direction, there is a possibility stability (Rise preventing effect of viscosity) at the time of thermoforming decreasing. Furthermore, "acid number" with, it is a value which is displayed with the number of mg of potassium hydroxide which is required in order to neutralize the sample 1g here.

[0039] Softening point of rosin (c), 50 to 200 °C, especially is 70 to 150 °C ideally ideally. When softening point is too low, while storing reaction with polymer (a) occurs, there is a possibility shelf life decreasing, when it is too high in opposite direction, reactivity of polymer (a) decreases, there is a possibility curability of composition decreasing. Furthermore, "softening point" with, following to JIS K 6730, it is a value which was measured here.

[0040] Ratio of rosin (c) which is included in tacky component of this invention the is 1 to 40 weight% usually. When under 1 wt% there is a curability of composition, and a possibility the hot-melt adhesiveness decreasing exceeds 40 weight% in opposite direction, there is a possibility adhesiveness of composition after hardening decreasing. From this kind of viewpoint, 2 to 30 weight%, especially it is a range of the 3 to 20 weight% ideally ideally. Uses rosin (c), densely to be possible, as composition of 1 kind one or two kinds or more in addition, if effect of this invention is not impaired, also rosin which does not have carboxyl group substantially can also jointly use.

[0041] (Other additive) If adhesive composition of this invention does not impair effect of this invention, other than tacky component of above-mentioned (a) to (c), various additive is included, it is possible densely. As this kind of additive, antioxidant, ultraviolet absorber, inorganic colloid and other filler (Such as polymer particle, electrically conductive particle and pigment), it is a wax or other lubricant, a rubber component, a tackifier, a crosslinking agent and a curing promoter etc.

[0042] Because inorganic colloid with shape of colloidal particle is contained usually in dispersion, particle it is a dispersible in stability doing depending upon gravity without settling. Therefore, drying this kind of dispersion, with adhesive composition of this invention which it formed, be able to

流れ抵抗を大きくすること、および半田耐熱性を高めることが特に容易である。無機コロイドの含有割合も、本発明の効果を損なわない限り特に限定されないが、接着剤組成物の全量に対して、通常2〜30重量%である。2重量%未満であると、寸法安定性が低下するおそれがあり、反対に30重量%を超えると、はく離接着力が低下するおそれがある。ここで、「無機コロイド」とは、通常、平均粒子径が1〜100nmの範囲の微粒子である。たとえば、無機粒子ゾルと接着成分とを混合し、接着成分中に分散して含有させたものが好適である。無機粒子ゾルは、通常、(a)分散媒と、(b)その分散媒中に分散された前記無機コロイドとの混合物である。

【0043】無機コロイドとしては、シリカコロイドが好適である。熱圧着時の流れ抵抗と、半田耐熱性とを特に効果的に高めることができるからである。一方、無機コロイドは、好適には表面処理剤にて表面処理されたものを用いることもできる。これにより、半田耐熱性と、熱圧着時の接着剤の流れ性の改良（流れ抵抗の増大）とを特に効果的に向上させることができる。表面処理剤としては、たとえば、有機珪素化合物、有機チタネート等の表面改質剤が使用できる。有機珪素化合物としては、アルキルクロシラン、アルキルアルコキシシラン、ポリジメチルシロキサン、アルキルジシラザン、アミノシラン、チオールシラン、エポキシシラン、ウレアシラン等が好適である。これらの有機珪素化合物は、単独で使用しても、2種類以上を任意に組み合わせ使用してもよい。特に好適な有機珪素化合物は、アルキルジシラザンである。半田耐熱性が特にすぐれ、JEDEC (Joint Electron Device Engineering Council; 電子素子技術連合評議会(日本))の半田耐熱規格の最高基準であるレベル1をパス可能な接着剤を形成することができる。

【0044】無機コロイドの表面処理は、通常、粒子を分散させた分散液に、表面処理剤を加え、さらに分散操作を加えて行う。表面処理後の分散液は、表面処理されたコロイド粒子を含有するゾルとして利用できる。また、上記分散液を乾燥した後、必要に応じて粉碎操作を加え、表面処理された粉体としての粒子を得ることもできる。なお、表面処理剤の量は、無機コロイド100重量部に対して、通常0.001〜30重量部である。

【0045】(フィルム接着剤)本発明の接着剤からなるフィルム接着剤は、熱接着タイプの接着材料として有利な使用形態あり、同時に前述の従来のホットメルト接

actualize state which each component mixesto uniform, it enlarges flow resistance at time of thermobonding, and thesolder heat resistance is raised, especially it is easy densely. If either content of inorganic colloid, does not impair effect of the this invention, especially it is not limited. Vis-a-vis total amount of adhesive composition, it is a 2 to 30 weight % usually. When it is under 2 wt%, when there is a possibility dimensional stabilitydecreasing, exceeds 30 weight % in opposite direction, there is apossibility peeling adhesion strength decreasing. Here, " inorganic colloid " with, usually, average particle diameter is fine particle of range ofthe 1 to 100 nm. Those where it mixes for example inorganic particle sol and tacky component , disperses in tacky componentand contains are ideal. inorganic particle sol, usually, is blend of (a) dispersion medium and (b) theaforementioned inorganic colloid which is dispersed in dispersion medium

[0043] As inorganic colloid, silica colloid is ideal. flow resistance and solder heat resistance at time of thermobonding are raised in theespecially effective, because it is possible densely. On one hand, inorganic colloid can also use those which surface treatment are done toideal with surface treatment agent . Because of this, revised (Increase of flow resistance) of flow property of adhesive at thetime of solder heat resistance and thermobonding it can improve in especiallyeffective. As surface treatment agent, you can use for example organosilicon compound and organotitanate or other surface improvement agent. As organosilicon compound, alkyl chlorosilane, alkyl alkoxy silane, poly dimethylsiloxane, alkyl disilazane, aminosilane, the thiol silane, epoxy silane and urea silane etc are ideal. Using and it is possible to use these organosilicon compound, with alone 2 kinds or morecombining with option. Especially preferred organosilicon compound is alkyl disilazane. solder heat resistance especially is superior, level 1 which is a maximum reference of thesolder heat resistance standard of JEDEC (joint electron DeVice Engineering Co uncil; electronic element technology combined council ( Japan )) path possible adhesive can be formed.

[0044] usually, to dispersion which disperses particle, it does t hesurface treatment of inorganic colloid, including surface treatment agent, furthermore including thedispersion operation. It can utilize dispersion after surface treatment, as sol which containsthe colloidal particle which surface treatment is done. In addition, after drying above-mentioned dispersion, it can alsoobtain particle is done as powder which including according to need milling operation, the surface treatment. Furthermore , quantity of surface treatment agent is the0.001 to 30 parts by weight usually vis-a-vis inorganic colloid 100 parts by weight.

[0045] (Film adhesive) As for film adhesive which consists of ad hesive of this invention, there is abeneficial use shape as adhesive material of hot-melt adhesion type, it can solve

着剤が有する問題を解決できる。このフィルム接着剤は、たとえば、2枚の被着体の間にそれを挟み、所定の温度で熱圧着を行うだけで容易に熱接着し、さらに所定温度、所定時間のポストキュア処理を施すことにより、すぐれた接着性能を発揮する。硬化反応は、120℃以上の範囲の温度で進行し、1分～24時間の範囲の時間の加熱（圧着時の加熱またはポストキュア）により、十分な接着力（たとえば、4～15 kg/25 mm以上）を発現することができる。120℃の温度での硬化反応速度は、緩やかであるものの、十分な時間（たとえば、10時間以上）をかければ所望の接着性能を発揮させることが可能である。また、硬化時間を短縮するには、130～300℃の範囲にて加熱すれば良い。

【0046】フィルム接着剤は、たとえば、次のようにして製造する。まず、前述の各成分を含有する本発明の接着剤組成物を調製する。次に、その接着剤組成物を、剥離紙（ライナー）等の基材の上にメルトコーティングし、フィルム状の接着剤組成物を形成する。最後に、フィルム状の接着剤組成物に電子線を照射し、エチレン単位を含む重合体の分子間の架橋構造を形成し、本発明の接着剤組成物からなるフィルム接着剤を製造する。本発明の接着剤を製造するための接着剤組成物の調製は、通常、その原料となる成分を、混練または混合装置を用いて行い、実質的に均一になるまで混合する。このような装置には、ニーダー、ロールミル、押出機、プラネタリーミキサー、ホモミキサー等が使用できる。混合時の温度および時間は、重合体（a）とロジン（c）との反応が実質的に進行しない様を選択され、通常20～120℃の範囲の温度、1分～2時間の範囲の時間で行う。

【0047】接着剤組成物の、120℃、6.28 rad/secの条件にて測定された複素粘性率 $\eta^*$ は、好適には500～1,000,000 poise、特に好適には1,200～10,000 poiseの範囲である。複素粘性率 $\eta^*$ が低すぎると所定の厚みに成形（コーティングを含む）するのが困難になるおそれがあり、反対に高すぎると連続的に成形することが困難になるおそれがある。

【0048】メルトコーティングは、通常60～120℃の範囲の温度にて行う。コーティングには、ナイフコーター、ダイコーター等の通常の塗布手段を用いる。また、押出法により基材を用いずにフィルム状接着剤組成物を形成することもできる。電子線照射は、電子線加速器を用い、通常150～500 kVの範囲の加速電圧、通常10～400 kGyの範囲の照射量にて行う。

problem which the aforementioned conventional hot melt adhesive has simultaneously. Putting between that between for example 2 item to be bonded, it just does thermobonding with the specified temperature easily hot-melt adhesion to do this film adhesive, adhesiveness which is superior furthermore by administering postcure treatment of specified temperature and specified time, is shown. It can advance curing reaction, with temperature of range of 120 °C or higher, it can reveal sufficient adhesion strength (for example 4 to 15 kg/25 mm or greater) with heating (Heating or postcure at time of pressure bonding) of time of range of the 1 min to 24 hours. If curing reaction velocity with temperature of 120 °C, although it is lenient, applies sufficient time (for example 10 hours or more), desired adhesiveness is shown is possible densely. In addition, curing time is shortened, if it heats in range of the 130 to 300 °C, it is good.

[0046] It produces film adhesive, for example following way. First, adhesive composition of this invention which contains aforementioned each component is manufactured. Next, adhesive composition, melt coating is done on release paper (liner) or other material, adhesive composition of the film is formed. Lastly, electron beam is irradiated to adhesive composition of film, crosslinked structure of intermolecular of polymer which includes ethylene unit is formed, the film adhesive which consists of adhesive composition of this invention is produced. Until it manufactures adhesive composition in order to produce adhesive of the this invention, substantially it becomes uniform usually, component which becomes starting material, making use of kneading or mixing equipment it mixes. You can use to this kind of equipment, kneader, roll mill, extruder, the planetary mixer and homogenizer etc. temperature and time when mixing are selected, in order for reaction with polymer (a) and rosin (c) not to advance substantially, usually temperature of range of 20 to 120 °C, do at time of range of the 1 min to 2 hours.

[0047] 120 °C of adhesive composition, heteroatom viscosity  $\eta^*$  which was measured with condition of the 6.28 radians/sec, 500 to 1,000,000 poise, especially is range of 1,200 to 10,000 poise ideally ideally. When heteroatom viscosity  $\eta^*$  is too low, there is a possibility those it forms (coating is included.) in the specified thickness becoming difficult, when it is too high in opposite direction, it forms there is a possibility densely of becoming difficult in continuous.

[0048] it does melt coating, usually with temperature of range of the 60 to 120 °C. knife coater and die coater or other conventional coating means are used to coating. In addition, with extrusion without using substrate it is possible also to form film adhesive composition. usually acceleration voltage of range of 150 to 500 kV, usually it does electron beam illumination, with irradiation dose of range of 10 to 400 kGy



【0049】フィルム接着剤の厚みは、好適には0.001～5 mm、特に好適には0.005～0.5 mmの範囲である。厚みが薄すぎると、フィルム接着剤としての取り扱いが困難になる傾向があり、反対に厚すぎると、厚さ方向で架橋が不均一になり、接着剤としての信頼性が低下するおそれがある。

【0050】通常、フィルム接着剤の接着面の、片面または両面をライナーで保護して製品化する。また、接着面の粘着性が比較的低い場合、ライナーを備え付けることなく製品化することもできる。ライナー付きフィルム接着剤は、たとえば、次のようにして使用する。まず、ライナー付き接着フィルムからライナーを除去し、第1の被着体と、第2の被着体との間に接着フィルムを挟み、第1の被着体、フィルム接着剤、および第2の被着体とがこの順に積層された積層体を形成する。続いて、その積層体を80～300℃の範囲の温度、0.1～100 kg/cm<sup>2</sup>の範囲の圧力にて熱圧着操作を行い、これら3者が互いに密着した接着構造を形成する。この方法によれば、2つの被着体を、0.1～30秒の範囲の時間で十分な接着力で接着することができる。

【0051】本発明のフィルム接着剤は、上記の様な熱圧着だけでも十分な接着力を発揮するのはいうまでもないが、さらに接着力を高めたい場合はポストキュアを行う。すなわち、上記の接着方法において、上記接着構造に対して通常120℃以上、好適には130～300℃の範囲の温度、1分～24時間の範囲の時間にてポストキュアを施す。ポストキュア工程の時間短縮のため、特に好適な条件は140～200℃、30分～3時間である。この方法は、本発明のフィルム接着剤を用いた接着方法として最良の実施形態の1つである。また、上記フィルム接着剤に換えて、第1または第2の被着体の表面に、接着剤組成物の接着剤組成物を直接コーティングし、電子線を照射して接着剤組成物の層を形成し、上記接着構造を形成することもできる。

【0052】（用途）本発明の接着剤組成物または接着剤は、IC部品とプリント回路基板との接着など、電子部品等のICパッケージの製造工程において、特に好適に用いることができる。この他、フッ素系ポリマー、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂等のポリマー被着体どうし、または、ポリマー被着体と他の材料（繊維、金属、シリコン等の

making use of the electron beam accelerator.

[0049] Thickness of film adhesive, 0.001 to 5 mm, especially is range of 0.005 to 0.5 mm ideally ideally. When thickness is too thin, becomes difficult there is a tendency where the handling as film adhesive, when it is too thick in oppositedirection, with thickness direction crosslinking becomes nonuniform, decreasing there is a possibility reliability as adhesive.

[0050] Usually, protecting, one surface or both surfaces of adhesion surface of film adhesive with the liner, make product it does. In addition, when tackiness of adhesion surface relative it is low, make product it is possible also without equipping liner to do. You use liner equipped film adhesive, for example following way. First, liner is removed from liner equipped adhesive film, adhesive film is put between between first item to be bonded and second item to be bonded, laminate where the first item to be bonded, film adhesive, and second item to be bonded are laminated to this order is formed. Consequently, laminate temperature of range of 80 to 300 °C, thermobonding operation is done with pressure of range of 0.1 to 100 kg/cm<sup>2</sup>, glueing structure which these three stick mutually is formed. According to this method, at time of range of 0.1 to 30 second it can glue the 2 item to be bonded, with sufficient adhesion strength.

[0051] Film adhesive of this invention above-mentioned way showing sufficient adhesion strength even just thermobonding does not have necessity to say, but furthermore the adhesion strength was raised to be, when postcure is done. Usually 120 °C or higher, temperature of range of 130 to 300 °C, postcure is administered to ideal at time of range of 1 min to 24 hours in namely, above-mentioned adhering method, vis-a-vis above-mentioned glueing structure. For time shortening of postcure step, especially preferred condition is 140 to 200 °C and 30 min to 3 hours. This method is one of embodiment of optimum as adhering method which uses film adhesive of this invention. In addition, changing into above-mentioned film adhesive, in surface of the item to be bonded of 1st or 2nd, coating it does adhesive composition of adhesive composition directly, irradiates electron beam and forms layer of adhesive composition, it is possible also to form above-mentioned glueing structure.

[0052] (Application) Such as adhesive composition of this invention or you can use adhesive, for especially ideal IC part and glueing with printed circuit substrate, production step of electronic part or other IC package in. In addition, fluoropolymer, polyamide, polyimide, polyetherimide, polycarbonate, the polyethylene, polypropylene, polyester and epoxy resin or other polymer item to be bonded, or, you can use for ideal even in glueing with polymer item to be bonded

半導体、セラミック、ガラス等)からなる物品との接着にも好適に使用できる。たとえば、金属の具体例としては、銅、鉄、ニッケル、金、銀、アルミニウム、タングステン、モリブデン、白金等を挙げることができる。本発明の接着剤組成物または接着剤は、比較的低温で熱圧着可能であり、また、比較的低温、短時間にてポストキュアを行うだけで十分な接着力を発現する。したがって、耐熱性が比較的低い被着体の接着に適している。

【0053】また、本発明の接着剤組成物の製造では、出発原料にモノマーを用いた重合工程を含まない。したがって、組成物中に残存する未反応モノマーやモノマー由来の揮発性有機物を可及的に少なくすることができる。すなわち、半田リフロー時に生じる揮発性成分による発泡や、使用者が比較的不快に感じるモノマー臭気の発生を効果的に防止することができる。一方、本発明の接着剤組成物を、ポリマーフィルム、繊維布、金属箔等の基材に固着させた接着剤層として使用すれば、熱圧着可能な接着テープとして使用できる。また、本発明による接着剤組成物は、接着剤用途の他、シール材としても使用できる。

【0054】

【実施例】実施例1～9および比較例1～2

各例の接着剤組成物は、以下に示す各成分を、同じく示された重量比で混合し、2軸押出機を用いて約110℃の温度で各成分が均一になるまで混練して得た。

【0055】

実施例1: CG5001/FL60/KE604=50/50/5

実施例2: CG5001/FL60/KE604=40/60/5

実施例3: CG5001/FL60/KE604=30/70/5

実施例4: CG5001/FL60/J300/KE604=50/35/15/5

実施例5: CG5001/FL60/J300/KR85=40/20/40/10

and goods which consists of the other material (Such as fiber, metal, silicon or other semiconductor, ceramic and glass). As embodiment of for example metal, copper, iron, nickel, gold, the silver, aluminum, tungsten, molybdenum and platinum etc can be listed. As for adhesive composition or adhesive of this invention, being thermobonding possible with relatively low temperature, in addition, postcure just is done reveals sufficient adhesion strength with relatively low temperature and short time. Therefore, it is suitable for glueing of item to be bonded where heat resistance is low relatively.

[0053] In addition, with production of adhesive composition of this invention, polymerization process which uses monomer for starting material is not included. Therefore, volatile organic substance of unreacted monomer and monomer-derived which remain in the composition can be made little if possible. With volatile component which it occurs at time of namely, solder reflow foaming and occurring of monomer odor which user feels relatively in unpleasant can be prevented in effective. On one hand, if you use, adhesive composition of this invention, as adhesive layer which becomes fixed in polymer film, cloth and metal foil or other material you can use as the thermobonding possible adhesive tape. In addition, other than adhesive application, as sealing material you can use adhesive composition, with this invention.

[0054]

[Working Example(s)] Working Example 1 to 9 and Comparative Example 1 to 2

It mixes adhesive composition of each example, with weight ratio which is similarly shown each component which is shown below, with temperature of approximately 110 °C each component becomes uniform, until making use of the twin screw extruder kneading, it acquired.

[0055]

Working Example 1: CG5001/FL60 /K E604=50/50/5

Working Example 2: CG5001/FL60 /K E604=40/60/5

Working Example 3: CG5001/FL60 /K E604=30/70/5

Working Example 4: CG5001/FL60/J300 /K E604=50/35/15/5

Working Example 5: CG5001/FL60/J300 /K R85=40/20/40/10

実施例 6 : CG5001/FL60/J300/KR85=40/30/30/10

Working Example 6: CG5001/FL60/J300 /K R85=40/30/30/10

実施例 7 : CG5001/FL60/J300/KR85=40/30/30/20

Working Example 7: CG5001/FL60/J300 /K R85=40/30/30/20

実施例 8 : CG5001/FL60/J300/KR85=50/25/25/10

Working Example 8: CG5001/FL60/J300 /K R85=50/25/25/10

実施例 9 : CG5001/FL60/J300/KR85=50/25/25/20

Working Example 9: CG5001/FL60/J300 /K R85=50/25/25/20

比較例 1 : NUC6070

Comparative Example 1: NUC6070

比較例 2 : CG5001/ NUC6070/NUC6570/KE604=80/6/14/5

Comparative Example 2: CG5001/ NUC6070/NUC6570 /K E604=80/6/14/5

CG5001: 住友化学工業株式会社製 エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体 (Bondfast; MFR=350 g/10 min.)

CG5001: Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5307) make ethylene - glycidyl methacrylate copolymer (Bondfast; MFR = 350 g/10 min.)

NUC6070: 日本ユニカー株式会社製 エチレン-エチルアクリレート共重合体 (EEA; MFR=250 g/10 min.)

NUC6070: Nippon Unicar Co. Ltd. (DB 69-059-3355) make ethylene - ethyl acrylate copolymer ( EEA; MFR=250 g/10 min.)

NUC6570: 日本ユニカー株式会社製 エチレン-エチルアクリレート共重合体 (EEA; MFR=20 g/10 min.)

NUC6570: Nippon Unicar Co. Ltd. (DB 69-059-3355) make ethylene - ethyl acrylate copolymer ( EEA; MFR=20 g/10 min.)

KR-85: 荒川化学製ロジン (酸価 170 mg KOH/g)

KR-85: Arakawa Chemical Industries Ltd. (DB 69-057-3977) make rosin (acid number 170 mg KOH/g)

KE604: 荒川化学製ロジン (酸価 240 mg KOH/g)

KE604: Arakawa Chemical Industries Ltd. (DB 69-057-3977) make rosin (acid number 240 mg KOH/g)

FL60: 三井石油化学工業製低密度ポリエチレン; MIRASON; MFR=70 g/10 min.

FL60: Mitsui Chemicals Inc. (DB 69-056-7037) make low density polyethylene; MIRASON; MFR=70 g/10 min.

J300: 旭化成工業株式会社製 高密度ポリエチレン サンテックHD J300 (MFR=42 g/10 min.)

J300: Asahi Chemical Industry Co. Ltd. (DB 69-053-5364) make high density polyethylene Suntec HD J300(MFR=42 g/10 min.)

【0056】各例の接着剤組成物を、ダイコーティングで厚さ100ミクロンのフィルム状に成形し、加速電圧200kV、照射量150kGyの条件にて電子線照射を施し、各例のフィルム接着剤を形成した。

[0056] Adhesive composition of each example, with die coating it formed in film of the thickness 100 micron, administered electron beam illumination with condition of acceleration voltage 200 kV and the irradiation dose 150 kGy, formed film adhesive of each example.

【0057】各例の接着剤の評価は、次の様にして行った。

[0057] You appraised adhesive of each example, following way.

剥離接着力: 10mm×30mmのフィルム接着剤を、銅板 (長さ30mm×幅25mm×厚み0.3mm) と、厚さ50μmのポリイミドフィルムで挟み、200℃

Peel strength: Putting between film adhesive of 10 mm X 30 mm, with polyimide film of copper sheet (length 30 mm X width 25 mm X thickness 0.3 mm) and thickness 50 μm, 10 second

、5 N (ニュートン) /  $\text{cm}^2$ にて10秒間圧着し、銅板／フィルム接着剤／ポリイミドフィルムの3層からなる積層体を形成し、この積層体を150℃で2時間ポストキュアした。ポストキュア後、積層体のポリイミドフィルムを50 mm/分の速度で引っ張た際の90度剥離力(ポリイミドフィルムとフィルム接着剤との界面剥離力)を測定し、測定値の最大値をもって剥離接着力とした。

【0058】耐熱性(半田耐熱性)：まず、15 mm × 15 mmのフィルム接着剤を、厚さ0.6 mmのステンレス板と、厚さ125  $\mu\text{m}$ のポリイミドで挟み、200℃、5 N (ニュートン) /  $\text{cm}^2$ にて10秒間圧着し、ステンレス板／フィルム接着剤／ポリイミドフィルムの3層からなる積層体を形成した。この積層体を、150℃で2時間ポストキュアし、テストサンプルとした。このサンプルを、湿熱エージング後に205℃のホットプレート上において加熱し、発泡や剥離が起きなかった場合を「合格(OK)」と評価し、発泡または剥離の少なくともいずれかが起きた場合を「不合格(NG)」と評価した。なお湿熱エージングの条件は、温度30℃、相対湿度70% RH、およびエージング時間1週間であった。

【0059】貯蔵弾性率：各例のフィルム接着剤を試料として、レオメトリックス社製の動的粘弾性装置(型番：RDA11)を用い、貯蔵せん断弾性率 $G'$ を測定した。各弾性率は、90℃から300℃まで5℃/分の昇温させた時の、150℃、200℃および250℃の各温度での測定値である。また、せん断速度は、6.28 rad/secであった。

【0060】誘電率 $\epsilon$ と誘電正接 $\tan \delta$ ：各例の接着フィルムを150℃で2時間ポストキュアしたものを試料として、ヒューレット・パッカード社製「誘電体測定用電極(品番)HP16451B」と、同社製「インピーダンスアナライザー(品番)4192A」を用いて測定した。

【0061】貯蔵ヤング率 $E'$ ：各例のフィルム接着剤を150℃で2時間ポストキュアしたものを試料として、レオメトリックス社製の動的粘弾性装置(型番：RSA)を用い、100℃、せん断速度6.28 rad/secで貯蔵ヤング率 $E'$ を測定した。

【0062】S-D硬度(ショアD硬度)

各例のフィルム接着剤を150℃で2時間ポストキュアしたものを試料として、JIS K 7215に準拠して測定した。

【0063】評価結果を表1および2に示す。

pressure bonding it did with 200 °C, and 5N(Newton)/  $\text{cm}^2$  it formed laminate which consists of 3 layers of copper sheet / film adhesive / polyimide film, 2 hours postcured this laminate with 150 °C. After POS1jp7 cure, polyimide film of laminate pulling off it is with velocity of 50 mm/min case, to measure 90-degree peel power (interfacial peeling power of polyimide film and film adhesive), was designated as peel strength with maximum value of measured value.

[0058] Heat resistance (solder heat resistance): first, putting between film adhesive of 15 mm X 15 mm, with the stainless steel plate of thickness 0.6 mm and polyimide of thickness 125  $\mu\text{m}$ , 10 second pressure bonding it did with the 200 °C, and 5N(Newton)/  $\text{cm}^2$  it formed laminate which consists of the 3 layers of stainless steel plate / film adhesive / polyimide film. 2 hours postcure it did this laminate, with 150 °C, made test sample. This sample, was heated after moist heat aging in on hot plate of 205 °C, the case where foaming and exfoliation did not occur was appraised "Passing (OK)" with, case where foaming or exfoliation they occurred at least was appraised "fail (NG)" with. Furthermore condition of moist heat aging, was temperature 30 °C, the relative humidity 70 %RH, and ageing time 1 week.

[0059] Elastic storage modulus: With film adhesive of each example as sample, making use of Rheometrics supplied dynamic viscoelasticity equipment (model number: RDA11), the storage shear modulus  $G'$  was measured. Each modulus, when temperature rise of 5 °C per minute doing from 90 °C to the 300 °C, is measured value with each temperature of 150 °C, 200 °C and the 250 °C. In addition, shear rate was 6.28 rad/sec.

[0060] It measured adhesive film of dielectric constant  $\epsilon$  and dielectric loss tangent  $\tan \delta$ : each example with those which 2 hours postcure are done as sample, Hewlett-Packard Company Inc (DB 00-912-2532) supplied "dielectric measurement electrode (product number) HP16451B" with, making use of same company make "Impedance analyzer (product number) 4192A" with 150 °C.

[0061] Storage Young's modulus  $E'$ : Storage Young's modulus  $E'$  was measured with 100 °C and shear rate 6.28 rad/sec film adhesive of each example with those which 2 hours postcure are done as sample, making use of Rheometrics supplied dynamic viscoelasticity equipment (model number: RSA) with 150 °C.

[0062] S-D hardness (Shore D hardness)

Conforming to JIS K 7215 film adhesive of each example with those which the 2 hours postcure are done as sample with 150 °C, it measured.

[0063] Evaluation result is shown in Tables 1 and 2.

【表 1】

[Table 1]

	剥離 接着力 (N/cm)	G' (Pa)			半田 耐熱性	S-D 硬度	E' (100°C) (Pa)
		150°C	200°C	250°C			
実施例 1	16.6	2×10 <sup>4</sup>	2×10 <sup>5</sup>	3×10 <sup>5</sup>	Pass	4 4	1.4×10 <sup>6</sup>
実施例 2	12.1	2×10 <sup>4</sup>	6×10 <sup>4</sup>	8×10 <sup>4</sup>	Pass	4 5	1.4×10 <sup>6</sup>
実施例 3	9.0	1×10 <sup>4</sup>	1×10 <sup>4</sup>	2×10 <sup>4</sup>	Pass	4 6	2.4×10 <sup>5</sup>
実施例 4	8.0	6×10 <sup>4</sup>	2×10 <sup>5</sup>	4×10 <sup>5</sup>	Pass	4 7	3.0×10 <sup>7</sup>
実施例 5	11.2	4×10 <sup>3</sup>	2×10 <sup>4</sup>	4×10 <sup>4</sup>	Pass	5 2	3.5×10 <sup>7</sup>
実施例 6	10.8	4×10 <sup>3</sup>	8×10 <sup>3</sup>	2×10 <sup>4</sup>	Pass	5 0	1.6×10 <sup>7</sup>
実施例 7	9.0	2×10 <sup>3</sup>	6×10 <sup>3</sup>	1×10 <sup>4</sup>	Pass	4 7	1.4×10 <sup>7</sup>
実施例 8	12.7	4×10 <sup>3</sup>	2×10 <sup>4</sup>	4×10 <sup>4</sup>	Pass	4 4	1.9×10 <sup>7</sup>
実施例 9	12.1	2×10 <sup>3</sup>	9×10 <sup>3</sup>	3×10 <sup>3</sup>	Pass	4 3	1.4×10 <sup>7</sup>
比較例 1	10.0	2×10 <sup>2</sup>	3×10 <sup>1</sup>	1×10 <sup>1</sup>	NG	3 1	

【0064】

[0064]

【表 2】

[Table 2]

	$\epsilon$			$\tan \delta$		
	50kHz	500kHz	5000kHz	50kHz	500kHz	5000kHz
実施例 1	2.0	2.0	1.9	0.012	0.012	0.013
実施例 2	2.0	1.9	1.9	0.009	0.009	0.009
実施例 3	2.0	2.0	2.0	0.005	0.005	0.006
実施例 5	2.2	2.2	2.1	0.017	0.015	0.014
実施例 6	2.2	2.2	2.1	0.012	0.010	0.009
実施例 7	2.1	2.1	2.0	0.010	0.010	0.010
実施例 8	2.1	2.0	2.0	0.012	0.011	0.012
実施例 9	2.3	2.2	2.2	0.014	0.013	0.016
比較例 1	2.6	2.6	2.5	0.003	0.096	0.037
比較例 2	2.7	2.6	2.5	0.017	0.023	0.028